

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-235373

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

C08G 73/10  
C08J 5/00

(21)Application number : 08-354105

(71)Applicant : DU PONT TORAY CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1996

(72)Inventor : SAWAZAKI KOICHI  
KUBO MICHIIHIRO  
MATSUDA TOSHIKAZU

(30)Priority

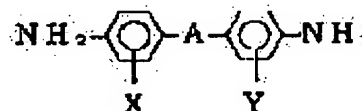
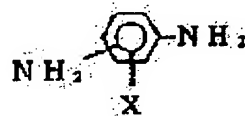
Priority number : 07352514 Priority date : 29.12.1995 Priority country : JP

## (54) COPOLYMERIZED POLYIMIDE, COPOLYMERIZED POLYIMIDE RESIN MOLDING AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide copolymer which can produce a molded product of high elastic modulus, low thermal expansion and low water absorption and is useful as a TAB base film by molecularly binding a specific block polyimide component to a randomly copolymerized polyimide component.

SOLUTION: (A) A polyimide block component from an aromatic diamine of a rigid structure of formula I (X is H, a halogen, carboxyl, a lower alkyl, a lower alkoxy) such as p-phenylenediamine (A1) and an aromatic tetracarboxylic acid, for example, pyromellitic acid, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid or 3,3',4,4'-benzophenone-tetracarboxylic acid (A2) and (B) a polyimide random copolymer component from an aromatic diamine of a flexible structure of formula II (Y is X; A is O, S, CO, SO, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>), for example, 4,4'-diaminodiphenyl ether (B1) and 2 or more kinds of A2 are molecularly bonded to each other.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



**Japanese Publication for Unexamined Patent Application**

**No. 9-235373/1997 (Tokukaihei 9-235373)**

A. Relevance of the above-identified Document

This document has relevance to Claims 1 to 25 of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0006]

[EMBODIMENTS]

A block component of a polyimide constituting a copolymerized polyimide of the present invention is a recurring polyimide molecular chain obtained from one kind of aromatic diamine compounds having a rigid structure and one kind of aromatic tetracarboxylic acid compounds, and is formed in a first stage of polymerization. Moreover, a random component of the copolymerized polyimide is formed by reacting, in a second stage of the polymerization, an aromatic diamine compound having a soft structure with at least two or more aromatic tetracarboxylic acid compounds. The copolymerized polyimide is formed by bonding molecules of the thus obtained block component of the polyimide and the random component of the copolymerized polyimide. The



thus formed copolymerized polyimide can have such excellent properties such as a high elasticity, a thermal expansion property as low as metals, and low water absorption.

[0007]

An example of the aromatic diamine compounds having the rigid structure for use in the present invention is a compound represented by the following Formula (I):

[0008]

[Chemical 4]



(where  $\text{X}$  is a monovalent substituent selected from a hydrogen, a halogen group, a carboxylic group, a lower alkyl group, and a lower alkoxy group.)

(I) Among the aromatic diamine compounds having the rigid structure, it is preferable that 8 (sic) compounds in which  $\text{X}$  is a hydrogen are used, in order that a resultant product thus formed may have a high elasticity. Among those compounds, especially, it is more preferable that paraphenylene diamine is used.

[0009]

An example of an aromatic diamine compound having the soft structure is a compound represented by the following formula

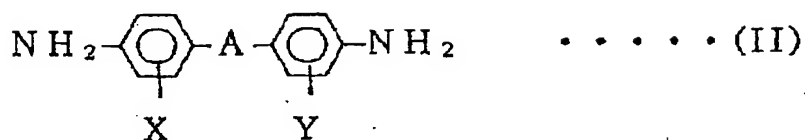




(II):

[0010]

[Chemical 5]



(where X and Y are monovalent substituents selected from a hydrogen, a halogen group, a carboxylic group, a lower alkyl group, and a lower alkoxy group, and X and Y may be the same substituent or different substituents. Moreover, A is a divalent bridging group such as -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>, and the like.)

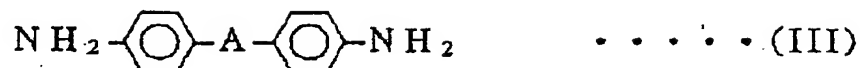
[0011]

Among the aromatic diamine compounds represented by Formula (II), an aromatic diamine compound as represented by the following Formula (III) is preferable, the aromatic diamine compound having no substituent other than the amino group.



[0012]

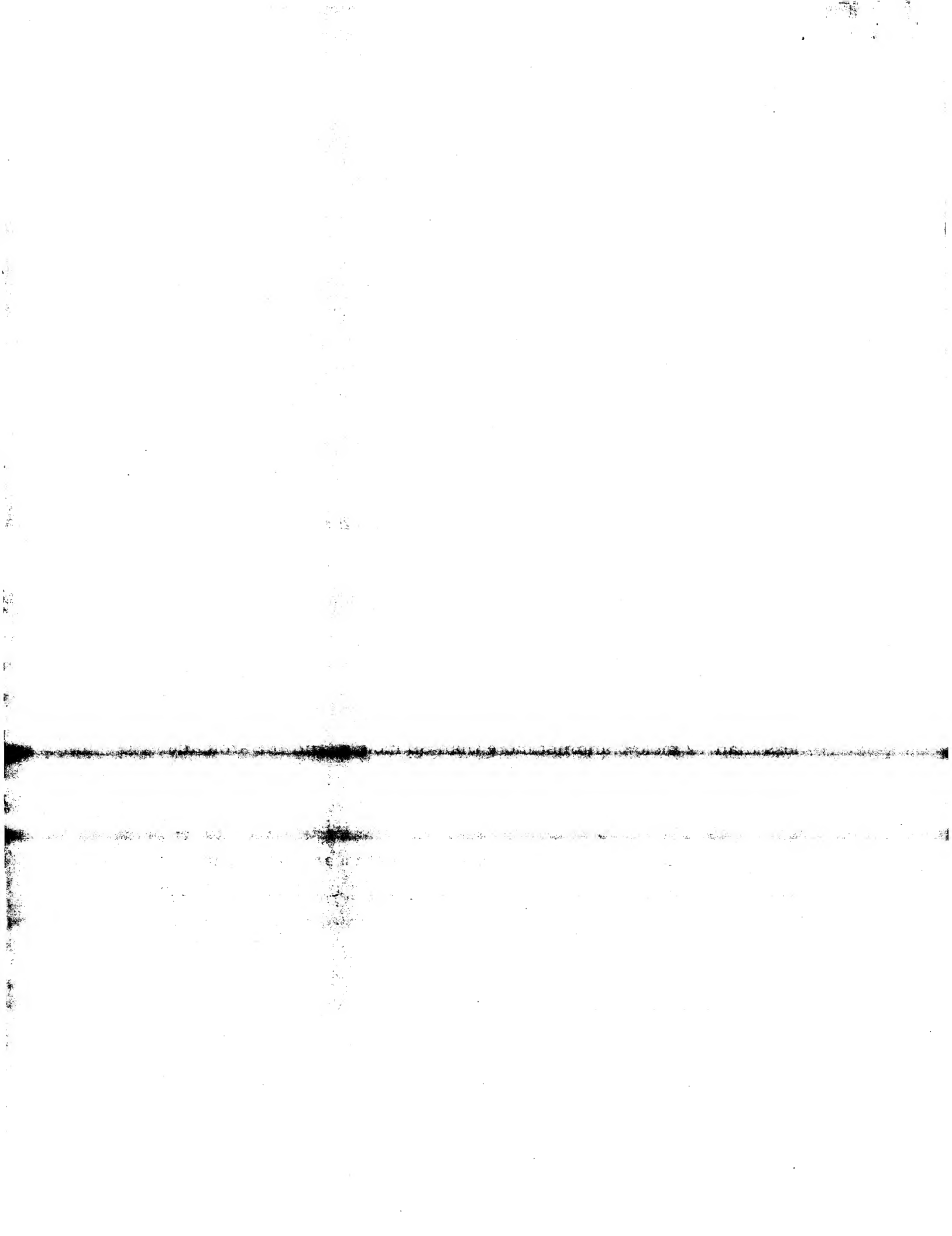
[Chemical 6]



(where A is a divalent bridging group such as -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, and -CH<sub>2</sub>.) Among such compounds, it is more preferable that 4,4'-diamino diphenyl ether is used.

[0013]

As to a ratio of the aromatic diamine compounds to be used, the aromatic diamine compound having the rigid structure is not less than 12 mole% and not more than 30 mole%, and the aromatic diamine compound having the soft structure is not less than 70 mole% and not more than 88 mole%, with respect to the total aromatic diamine compound component. If the aromatic diamine compound having the rigid structure is used in a ratio less than the ratio, whereas the aromatic diamine compound having the soft structure is used in a too high ratio, the resultant copolymerized polyimide product has a low elasticity and a high coefficient of thermal expansion. Thus, it is not preferable that the aromatic diamine compound having the rigid structure is used in a ratio less



than the ratio and the aromatic diamine compound having the soft structure is used in a too high ratio. On the other hand, if the aromatic diamine compound having the rigid structure is used in a ratio more than the ratio, whereas the aromatic diamine compound having the soft structure is used in a low ratio, the resultant copolymerized polyimide product has a high water absorption, a too low coefficient of thermal expansion, and a too high elasticity that the resultant product cannot sustain its shape. Thus, it is not preferable that the aromatic diamine compound having the rigid structure is used in a ratio more than the ratio and the aromatic diamine compound having the soft structure is used in a low ratio.

[0014]

It is preferable that the aromatic tetracarboxylic acid compound to be used is one or more compounds selected from pyromellitic acids, 3,3,4,4'-biphenyl tetracarboxylic acids, and 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acids.

[0015]

As to the aromatic tetra carboxylic acid compounds to be used, the pyromellitic acids may be pyromellitic acid or its dianhydride thereof, the 3,3,4,4'-biphenyl tetracarboxylic acids may be 3,3,4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid or its dianhydride, and the 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acids may be 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid or its dianhydride.

[0016]

As to a ratio of the aromatic tetra carboxylic acid compounds



to be used, a pyromellitic acid is used in a ratio not less than 50 mole% and not more than 80 mole %, and a 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid and/or a 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid is used in a ratio not less than 20 mole% and not more than 50 mole%. If the ratio of the 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid and/or the 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid is less than the ratio, the resultant copolymerized polyimide produce has a low elasticity and a high water absorption. Thus, it is not preferable that the ratio of the 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid and/or the 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid is less than the ratio. If the ratio of the 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid and/or the 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid is more than the ratio, the resultant copolymerized polyimide produce has a poor gas transmissivity, thus resulting in occurrence of a bubble on a surface of the product, or deterioration in adhering force of the product. Thus, it is not preferable that the ratio of the 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid and/or the 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid is more than the ratio. Note that the 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid and the 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid may be used solely or in combination.

[0017]

Next, a manufacturing method of the copolymerized polyimide of the present invention is explained below. Firstly, in order to form the block component of the polyimide, at the first





stage of the polymerization, mixing in an organic solvent that is not reactive with a reaction component is carried out for more than one hour in a ratio that one kind of the aromatic tetracarboxylic acid is not less than 90 mole% but less than 100 mole% with respect to the aromatic diamine compound having the rigid structure.

[0018]

Next, in order to form the random component of the copolymerized polyimide, at a second stage of the polymerization, the aromatic diamine compound having the soft structure is added and then an aromatic tetracarboxylic acid (A) is added. A resultant mixture is mixed for more than one hour. Then, an aromatic tetracarboxylic acid (B;  $A \neq B$ ) is further added in such an amount that achieves a ratio that the total aromatic tetra carbon acid component and the total diamine component are substantially equimolar. Then, a resultant mixture is mixed for more than one hour. The series of polymerizations gives a copolymerized polyamic acid solution, which is a precursor. The copolymerized polyamic acid solution is reduced to remove a solvent therefrom, whereby the copolymerized polyimide is obtained. The first stage and the second stage of the polymerization are consequently carried out with excess amine component. Thus, obtained is the copolymerized polyamic acid solution produced by bonding molecules of a block polymerization polyamic acid component and a random copolymerization polyamic acid component, which are respectively constituted of respective ones (*sic*). The polyamic acid solution is



reduced to remove the solvent therefrom, whereby the copolymerized polyimide desired is obtained.

[0019]

In the first stage of the polymerization of the manufacturing method, any of a pyromellitic acid, a 3,3'-4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid, and a 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid may be used solely as the aromatic tetracarboxylic acid. However, the use of the pyromellitic acid is preferable, because the use of the pyromellitic acid gives a higher elasticity to the finally resultant copolymerized polyimide product. Moreover, As the aromatic diamine component, the aromatic diamine compound having the rigid structure is used.

[0020]

In the second stage of the polymerization, preferably used as the aromatic tetracarboxylic acid are one or more compounds selected from the pyromellitic acids, the 3,3'-4,4'-biphenyl tetracarboxylic acids, and the 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic acids. In order to give a higher elasticity to the finally resultant copolymerized polyimide product, it is preferable that a pyromellitic acid and a 3,3'-4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid are used in combination. As the aromatic diamine component, the aromatic diamine compound having the soft structure is used.

[0021]

As to a solvent for use in the manufacturing method, dimethylsulfoxide, N,N-dimethyl acetoamide, N, N-diethyl



acetoamide, N, N-dimethyl formamide, N,N-diethyl formamide, N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl sulfone and the like may be used solely or in combination. The copolymerized polyamic acid obtained by the manufacturing method is prepared in a ratio of 10% to 30% by weight in the solvent.

[0022]

For preparation of the copolymerized polyimide by reducing the copolymerized polyamic acid obtained by the manufacturing method, either the chemical ring-closure method or the thermal ring-closure method may be used. In the chemical ring-closure method, the dehydration is carried out by using a dehydrating agent and a catalyst. In the thermal ring-closure method, the dehydration is carried out thermally. The chemical ring-closure method gives the copolymerized polyimide product a higher elasticity, a lower coefficient of thermal expansion, and a chemical etching property that is necessary for TAB use. Therefore, the chemical ring-closure method is preferable. The dehydrating agent for use in the chemical ring closure method may be (i) aliphatic acid anhydrides such as acetic anhydride, (ii) aromatic acid anhydrides such as phthalic anhydride, and (iii) the like. Those may be used solely or in combination. Moreover, the catalyst may be (i) heterocyclic tertiary amines such as pyridine, picoline, quinoline, (ii) aliphatic tertiary amines such as triethyl amine, (iii) aromatic tertiary amines such as N,N-dimethyl aniline, and (iv) the like. Those may be used solely or in combination.



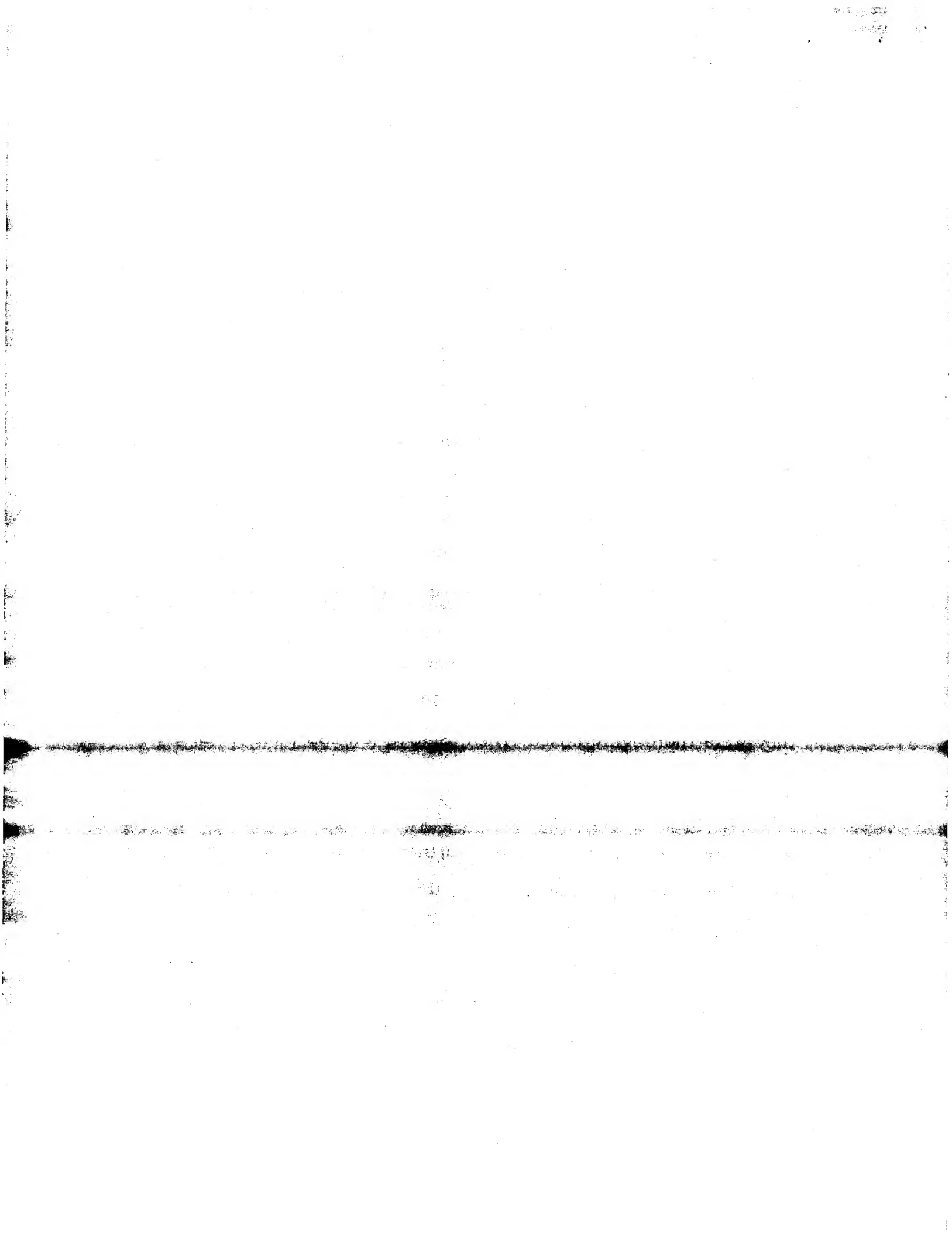
[0023]

[EXAMPLE]

The following explains the present invention concretely via examples. In the example, PPD stands for paraphenylene diamine, ODA stands for 4,4-diamino diphenyl ether, PMDA stands for pyromellitic dianhydride, BPDA stands for 3,3'-4,4'-diphenyl tetracarboxylic dianhydride, BTDA stands for 3,3'-4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, and DMAc stands for N, N-dimethyl acetoamid.

[0024] EXAMPLE 1

239.1g of DMAc was added in a separable flask of 500ml. Then, 1.870g (0.0173 mole) of PPD and 3.659g (0.0168 mole) of PMDA were added therein. A mixture thereof was reacted for one hour at a normal temperature under a normal pressure. Then, 25.398g (0.1268 mole) of ODA was added therein and stirred until they were thoroughly mixed. Then, 8.481g (0.0288 mole) of BPDA was added therein. Then, a mixture thereof was reacted for one hour. Next, 21.491g (0.0985 mole) of PMDA was added therein, and a mixture thereof was reacted further for one hour, thereby obtaining a polyamic solution. In this polymerization, the raw materials are added in the molar ratio shown in Table 1. The resultant of the polymerization has a total solid content by weight of 60.9g. 15g of the polyamic solution was placed on a polyester film of 125 $\mu$ m thickness, and rotated at a rotation speed of 2500rpm for one minute by using a 1H-360S spin coater made by Mikasa Co. Ltd.





Then, this was soaked for 10 minutes in a solution of acetic anhydride and  $\beta$ -picoline in order to imidify this. Then a polyimide gel film was peeled off from the polyester film. the gel film was fixed on a supporting frame. Thereafter, the gel film was died by heating at a temperature of 300°C for 20 minutes and then at a temperature of 400°C for 5 minutes. Then, the gel film was removed. In this way, a polyimide film of about 25 $\mu$ m thickness. The film was evaluated for each property. Results of the evaluation are shown in Table 1.

[0025]

Note that each property was evaluated by the following method.

[0026] (Evaluation Methods)

(1) Elasticity

Apparatus: RTM-250

Pulling Rate: 100mm/min

Load : 10kg

(2) Coefficient of Thermal Expansion

Apparatus: TMA-50

Temperature Range at Measurement: 50°C to 200°C

Programming Rate: 10°C/min

(3) Water Absorption

The film was left in a desiccators under 98% RH atmosphere for two days, and evaluated by how much weight was gained compared with an original weight thereof.

[0027] Examples 2 to 10



Following the same procedure as Example 1, polyamic solutions were obtained respectively with the ratios of aromatic diamine components and aromatic tetra carboxylic acid components shown in Table 1. Then, polyimide film obtained in the same manner as Example 1 were evaluated for each property. Results of the Evaluation are shown on Table 1.

[0028] Example 11

Apart from that BPDA was replaced with BTDA and quantities of raw materials added were in the ration shown on Table 1, the same manner as Example 1 was carried out so as to obtain a polyamic acid solution. Then, the thus obtained polyimide film was evaluated for each property in the same manner as Example 1. Results of the evaluation are shown on Table 1.

[0029] Example 12

239.1g of DMAc was added in a separable flask of 500ml. Then, PPD and BPDA were added therein. Then, a mixture thereof was reacted for one hour at a normal temperature and under a normal pressure. Then, ODA was added therein. A mixture thus prepared was stirred until they were mixed thoroughly. Next, BPDA was added therein. A mixture thus prepared was reacted for one hour. Then, PMDA was added therein, and a mixture thus prepared was reacted for one hour, thereby obtaining a polyamic solution. In this polymerization, the raw materials are added in the molar ratio shown in Table 1. The resultant of the polymerization has a total solid content by weight of 60.9g. Thereafter, preparation of a



polyimide film from the polyamic solution was carried out in the same manner as Example 1. Results of evaluation of the polyimide film are shown on Table 1.

[TABLE 1]

See the attached separate sheet.



[TABLE 1]

(7)

特開平9-235373

[表1]

実施例	1	2	3	4	5	6
添加成分と割合 (モル比)*	PPD 12 PMDA 11.6 ODA 88 BPDA 20 PMDA 68.4	PPD 12 PMDA 11.6 ODA 88 BPDA 30 PMDA 58.4	PPD 12 PMDA 11.6 ODA 88 BPDA 40 PMDA 48.4	PPD 12 PMDA 11.6 ODA 88 BPDA 50 PMDA 38.4	PPD 20 PMDA 19.4 ODA 80 BPDA 20 PMDA 80.6	PPD 20 PMDA 19.4 ODA 80 BPDA 40 PMDA 40.6
弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	488	496	471	516	485	540
熱膨張係数 (ppm/°C)	21.0	20.0	23.0	22.8	18.7	18.1
吸水率 (%)	2.2	2.0	1.7	1.6	2.4	1.8
実施例	7	8	9	10	11	12
添加成分と割合 (モル比)	PPD 25 PMDA 24.3 ODA 75 BPDA 20 PMDA 55.7	PPD 25 PMDA 24.3 ODA 75 BPDA 25 PMDA 50.7	PPD 30 PMDA 29.1 ODA 70 BPDA 20 PMDA 50.9	PPD 30 PMDA 28.1 ODA 70 BPDA 40 PMDA 30.9	PPD 25 PMDA 24.3 ODA 75 BTDA 25 PMDA 50.7	PPD 25 BPDA 24.3 ODA 75 BPDA 9.7 PMDA 66
弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	536	520	561	546	440	463
熱膨張係数 (ppm/°C)	17.0	18.5	12.7	13.1	16.7	18.4
吸水率 (%)	2.5	2.1	2.6	2.1	2.4	1.9

\*表中のモル比は、全芳香族ジフェニル成分中におけるモル数および全芳香族テトラカルボン酸成分中におけるモル数で表示。

The molar ratios in TABLE I are the molar ratios with respect to the total aromatic diamines component, or the molar ratios with respect to the total tetracarboxylic acids component.





【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6
添加順と割合 (モル比)*	PPD 12 PMDA 11.6 ODA 88 BPDA 20 PMDA 68.4	PPD 12 PMDA 11.6 ODA 88 BPDA 30 PMDA 58.4	PPD 12 PMDA 11.8 ODA 88 BPDA 40 PMDA 48.4	PPD 12 PMDA 11.6 ODA 88 BPDA 50 PMDA 38.4	PPD 20 PMDA 19.4 ODA 80 BPDA 20 PMDA 80.6	PPD 20 PMDA 19.4 ODA 80 BPDA 40 PMDA 40.6
弾性率(kg/mm <sup>2</sup> )	488	496	471	516	485	540
熱膨張係数(ppm/℃)	21.0	20.0	23.0	22.8	18.7	18.1
吸水率(%)	2.2	2.0	1.7	1.6	2.4	1.8
実施例	7	8	9	10	11	12
添加順と割合 (モル比)*	PPD 25 PMDA 24.3 ODA 75 BPDA 20 PMDA 55.7	PPD 25 PMDA 24.3 ODA 75 BPDA 25 PMDA 50.7	PPD 30 PMDA 29.1 ODA 70 BPDA 20 PMDA 50.9	PPD 30 PMDA 29.1 ODA 70 BPDA 40 PMDA 30.9	PPD 25 PMDA 24.3 ODA 75 BTDA 25 PMDA 50.7	PPD 25 BPDA 24.3 ODA 75 BPDA 9.7 PMDA 66
弾性率(kg/mm <sup>2</sup> )	536	520	561	546	440	463
熱膨張係数(ppm/℃)	17.0	18.5	12.7	13.1	15.7	18.4
吸水率(%)	2.5	2.1	2.6	2.1	2.4	1.9

\*表中のモル比は、全芳香族ジアミン成分中におけるモル%および全芳香族テトラカルボン酸成分中におけるモル%で表示。

【表2】

【表2】

比較例	1	2	3
添加順と割合 (モル比)*	ODA 100 PMDA 100	PPD 12 PMDA 11.6 ODA 88 PMDA 88.4	PPD 25 ODA 75 BPDA 25 PMDA 75
弾性率(kg/mm <sup>2</sup> )	261	392	354
熱膨張係数(ppm/℃)	30.7	21.6	27.9
吸水率(%)	2.7	2.8	2.3

\*表中のモル比は、全芳香族ジアミン成分中におけるモル%および全芳香族テトラカルボン酸成分中におけるモル%で表示。

【0034】

【発明の効果】 本発明で得られる共重合ポリイミドは 2段階の重合を経ることにより剛構造の芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸化合物とからなるブロック重合ポリイミド成分と、柔構造の芳香族ジアミン化合物と少なくとも2種類以上の芳香族テトラカルボン

酸化合物とからなるランダム共重合ポリイミド成分とが、分子結合によって構成されるため、その樹脂成形体は、高い弾性率、低い熱膨張性、低い吸水性を併せ持つことができるので高加工性および高精度化の求められるTABのベースフィルムとして充分機能を果たすことができる。



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-235373

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 9 月 9 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NTF		C 0 8 G 73/10	NTF
C 0 8 J 5/00	CFG		C 0 8 J 5/00	CFG

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-354105	(71) 出願人	000219266 東レ・デュボン株式会社 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 12 月 17 日	(72) 発明者	沢崎 孔一 愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュボン株式会社東海事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-352514	(72) 発明者	久保 道弘 愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュボン株式会社東海事業場内
(32) 優先日	平 7 (1995) 12 月 29 日	(72) 発明者	松田 敏和 滋賀県大津市園山1丁目1番2号 東レ・デュボン株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 香川 幹雄

(54) 【発明の名称】 共重合ポリイミド、共重合ポリイミド樹脂成形体およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

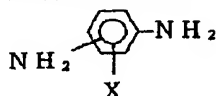
【課題】 本発明は、高弾性、金属並の低熱膨張性、低吸水性である共重合ポリイミド、共重合ポリイミド樹脂成形体およびそれらの製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 剛構造の芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸類化合物とからなるポリイミドのブロック成分と、柔構造の芳香族ジアミン化合物と少なくとも2種の芳香族テトラカルボン酸類化合物とからなる共重合ポリイミドのランダム成分とが、分子結合してなる共重合ポリイミド。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 剛構造の芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸類化合物とからなるポリイミドのブロック成分と、柔構造の芳香族ジアミン化合物と少なくとも2種の芳香族テトラカルボン酸類化合物とからなる共重合ポリイミドのランダム成分とが、分子結合してなる共重合ポリイミド。

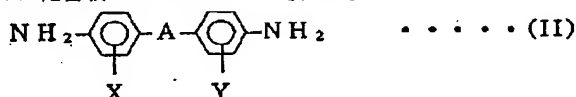
【請求項2】 剛構造の芳香族ジアミン化合物が全芳香\*



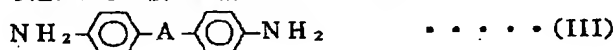
(Xは、水素、ハロゲン基、カルボキシル基、低級アルキル基、低級アルコキシ基から選ばれる1価の置換基を表わす。)

【請求項4】 (I) 式のXが水素である請求項3記載の共重合ポリイミド。

【請求項5】 剛構造の芳香族ジアミン化合物がパラフ※



(X, Yは水素、ハロゲン基、カルボキシル基、低級アルキル基、低級アルコキシ基から選ばれる1価の置換基を表わし、X, Yは同じ置換基でも異なった置換基でもよい。また、Aは-O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-から選ばれる2価の連結基を★



(Aは-O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-から選ばれる2価の連結基を表わす。)

【請求項8】 柔構造の芳香族ジアミン化合物が4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルである請求項1から7いずれか記載の共重合ポリイミド。

【請求項9】 芳香族テトラカルボン酸類化合物がピロメリット酸類、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類および3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸類から選ばれる1種以上の化合物である請求項1から8いずれか記載の共重合ポリイミド。

【請求項10】 ピロメリット酸類が全芳香族テトラカルボン酸類成分の50モル%以上、80モル%以下であり、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類および/または3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸類が全芳香族テトラカルボン酸類成分の20モル%以上、50モル%以下である請求項1から9いずれか記載の共重合ポリイミド。

【請求項11】 ①剛構造の芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸類化合物とを、反応成分に対して非反応性の有機溶媒中で、剛構造の芳香族ジアミン化合物に対して芳香族テトラカルボン酸類化合物が90モル%

\* 族ジアミン成分の12モル%以上、30モル%以下であり、柔構造の芳香族ジアミン化合物が全芳香族ジアミン成分の70モル%以上、88モル%以下である請求項1記載の共重合ポリイミド。

【請求項3】 剛構造の芳香族ジアミン化合物が下記(I) 式で表されるジアミンである請求項1または2記載の共重合ポリイミド。

【化1】



※ エニレンジアミン類である請求項1から4いずれか記載の共重合ポリイミド。

【請求項6】 柔構造の芳香族ジアミン化合物が下記

(II) 式で表されるジアミンである請求項1から5いずれか記載の共重合ポリイミド。

【化2】



★表わす。)

【請求項7】 柔構造の芳香族ジアミン化合物が下記

(III) 式で表されるジアミンである請求項1から6いずれか記載の共重合ポリイミド。

【化3】



以上、100モル%未満となる比率で、反応に必要な時間混合した後、

②柔構造の芳香族ジアミン化合物を添加し、続いて芳香族テトラカルボン酸類化合物(A)を添加、さらに芳香族テトラカルボン酸類化合物(B; A≠B)を全芳香族テトラカルボン酸類成分と全芳香族ジアミン成分とがほぼ等モルとなる量添加して、反応に必要な時間混合し、③得られる共重合ポリイミド酸溶液を環化脱溶媒することを特徴とする共重合ポリイミドの製造方法。

【請求項12】 環化を環化触媒および脱水剤を用いた化学環化法で行なう請求項11記載の共重合ポリイミドの製造方法。

【請求項13】 剛構造の芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸類化合物とからなるポリイミドのブロック成分と、柔構造の芳香族ジアミン化合物と少なくとも2種以上の芳香族テトラカルボン酸類化合物とからなる共重合ポリイミドのランダム成分とが、分子結合してなる共重合ポリイミドを成形してなる共重合ポリイミド樹脂成形体。

【請求項14】 成形体がフィルムである請求項13記載の共重合ポリイミド樹脂成形体。

【請求項15】①剛構造の芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸類化合物とを、反応成分に対して非反応性の有機溶媒中で、剛構造の芳香族ジアミン化合物に対して芳香族テトラカルボン酸類化合物が90モル%以上、100モル%未満となる比率で、反応に必要な時間混合した後、

②柔構造の芳香族ジアミン化合物を添加し、続いて芳香族テトラカルボン酸類化合物(A)を添加、さらに芳香族テトラカルボン酸類化合物(B; A≠B)を全芳香族テトラカルボン酸類成分と全芳香族ジアミン成分とがほぼ等モルとなる量添加して、反応に必要な時間混合し、  
③得られる共重合ポリアミド酸溶液を成形した後、環化脱溶媒することを特徴とする共重合ポリアミド樹脂成形体の製造方法。

【請求項16】成形体がフィルムである請求項15記載の共重合ポリアミド樹脂成形体の製造方法。

【請求項17】環化を環化触媒および脱水剤を用いた化学環化法で行なう請求項15または16に記載の共重合ポリアミド樹脂成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高弾性、金属並の低熱膨張性、低吸水性である共重合ポリアミド、共重合ポリアミド樹脂成形体およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 無水ピロメリット酸と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとの縮重合によって得られるポリアミドは、耐熱性、電気絶縁性に優れていることから高温環境下で使用される電気部品に利用されており、またこのポリアミドのフィルムはその寸法安定性を生かして、フレキシブルプリント基板等の用途に利用されている。さらに最近になってIC、LSIを実装するTAB (Tape Automated Bonding) 用テープのベースフィルムとして使用されており、高加工性および高精度化が要求され、ポリアミドの特性としても高弾性率、金属並の低熱膨張性、低吸水性が求められ、種々検討が行われている。例えば特開昭60-210629、特開昭64-16832、特開昭64-16833、特開昭64-16834、特開平1-131241、特開平1-131242各号公報では、弾性率を高めるためにジアミン成分としてパラフェニレンジアミンを併用し、無水ピロメリット酸、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンによる3成分系ポリアミドの例が記載されている。さらに弾性率を高めるため上記3成分系に3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を加えた4成分系ポリアミドへの展開も行われている。例えば特開昭59-164328号公報、特開昭61-111359号公報に4成分系ポリアミドの例が記載されている。他では4成分

系ポリアミドで重合時にモノマーの添加手順をコントロールすることによって物性を改良する試みが例えば特開平5-25273号公報で示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記で述べたようにTAB用途に使用するには、その特性として高弾性率、金属並の低熱膨張性、低吸水性が必要である。しかしながら特開昭60-210629、特開昭64-16832、特開昭64-16833、特開昭64-16834、特開平1-131241、特開平1-131242各号公報で得られる3成分系ポリアミドは、無水ピロメリット酸と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルから得られるポリアミドに比べて弾性率は高くなるがそれでも尚TAB用途として十分な弾性率は得られない。また特開昭59-164328、特開昭61-111359各号公報で得られる4成分系ポリアミドでは、TAB用途として十分な弾性率を得るためには、パラフェニレンジアミンの使用量を多くする必要があり、その結果熱膨張率が金属より低くなりすぎるという問題がある。他に特開平5-25273号公報で得られる4成分系ポリアミドでは、弾性率、熱膨張性はその用途を充分満たしたのものとなっているが、吸水率が大いという問題がある。

【0004】したがって本発明は、高弾性、金属並の低熱膨張性、低吸水性である共重合ポリアミド、共重合ポリアミド樹脂成形体およびそれらの製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決する本発明は、剛構造の芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸類化合物とからなるポリアミドのブロック成分と、柔構造の芳香族ジアミン化合物と少なくとも2種の芳香族テトラカルボン酸類化合物とからなるランダム共重合ポリアミドのランダム成分とが分子結合してなる共重合ポリアミドまたは共重合ポリアミド樹脂成形体であり、あるいは剛構造の芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸類化合物とを反応成分に対して芳香族テトラカルボン酸類化合物が90モル%以上、100モル%未満となる比率で、反応に必要な時間混合した後、柔構造の芳香族ジアミン化合物を添加し、続いて芳香族テトラカルボン酸類化合物(A)を添加、さらに芳香族テトラカルボン酸類化合物(B; A≠B)を全芳香族テトラカルボン酸類成分と全芳香族ジアミン成分とがほぼ等モルとなる量添加して、反応に必要な時間混合して得られる共重合ポリアミド酸溶液を環化脱溶媒する共重合ポリアミドを製造する方法または前記共重合ポリアミド酸溶液を成形した後環化脱溶媒する共重合ポリアミド樹脂成形体の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の共重合ポリアミドを構

成するポリイミドのブロック成分とは、1種の剛構造の芳香族ジアミン化合物と1種の芳香族テトラカルボン酸類化合物とから得られる繰り返しポリイミド分子鎖であり、重合の第1段階で形成させることにより得る。また共重合ポリイミドのランダム成分は、重合の2段階目に柔構造の芳香族ジアミン化合物と少なくとも2種以上の芳香族テトラカルボン酸類化合物を反応させることにより形成する。こうして得られるポリイミドのブロック成分と共重合ポリイミドのランダム成分とを分子結合に\*



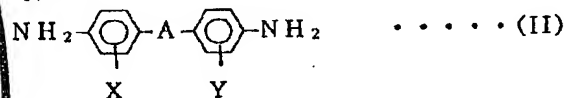
(Xは、水素、ハロゲン基、カルボキシル基、低級アルキル基、低級アルコキシ基から選ばれる1価の置換基を表わす。)

(I)式で表される剛構造の芳香族ジアミン化合物のうちでは、得られる成形体の弾性率を高める点では、Xが水素である8ものを使用するのが好ましく、その中でも特にパラフェニレンジアミンを使用するのがより好ましい。

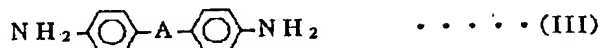
【0009】柔構造の芳香族ジアミン化合物の例としては、下記(II)式で表されるような化合物を挙げることができる。

【0010】

【化5】



※



(Aは-O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-から選ばれる2価の連結基を表わす。)

その中でも特に4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを使用するのがより好ましい。

【0013】使用する芳香族ジアミン化合物の割合としては、全芳香族ジアミン成分に対して剛構造の芳香族ジアミン化合物を12モル%以上30モル%以下、柔構造の芳香族ジアミン化合物を70モル%以上88モル%以下使用する。剛構造の芳香族ジアミン化合物の使用割合が前記の割合より少なくなり、柔構造の芳香族ジアミン化合物の使用割合が多くなりすぎると、得られる共重合ポリイミド成形体の弾性率が低下したり、熱膨張係数が増大するので好ましくなく、また剛構造の芳香族ジアミン化合物の使用割合が前記の割合より多くなり、柔構造の芳香族ジアミン化合物の使用割合が少なくなると、共重合ポリイミド成形体の吸水率が増大したり、熱膨張係数が低下しすぎたり、弾性率が高くなりすぎて成形性を損なうので好ましくない。

\*よって構成せしめる共重合ポリイミドは高弾性、金属並の低熱膨張性、低吸水性といった優れた物性を有することができる。

【0007】本発明に用いる剛構造の芳香族ジアミン化合物の例としては、下記(I)式で表されるような化合物を挙げることができる。

【0008】

【化4】

※(X, Yは水素、ハロゲン基、カルボキシル基、低級アルキル基、低級アルコキシ基から選ばれる1価の置換基を表わし、X, Yは同じ置換基でも異なった置換基でもよい。また、Aは-O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-等の二価の連結基を表す。

【0011】(II)式で表される柔構造の芳香族ジアミン化合物のうちでは、得られる成形体の成形性を高める点では、下記(III)式で表されるようなアミノ基以外の置換基の無い芳香族ジアミン化合物が好ましい。

【0012】

【化6】

【0014】使用する芳香族テトラカルボン酸類化合物としてはピロメリット酸類、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類および3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類から1種以上を選ぶのが好ましい。

【0015】使用する芳香族テトラカルボン酸類化合物で、ピロメリット酸類としてはピロメリット酸またはその二無水物を、3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類としては3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸またはその二無水物を、3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類としては3,3'-4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸またはその二無水物をそれぞれ挙げることができる。

【0016】使用する芳香族テトラカルボン酸類化合物の割合としては、全芳香族テトラカルボン酸類成分に対してピロメリット酸類を50モル%以上80モル%以下、3,3'-4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸類および/または、3,3'-4,4'-ベンゾフェノ

ンテトラカルボン酸類を20モル%以上50モル%以下使用する。3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類および/または、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類の使用割合が前記の割合より少なくなると、得られる共重合ポリイミド成形体の弾性率が低下したり、吸水率が增大するので好ましくなく、また3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類および/または、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類の使用割合が前記の割合より多くなると、得られる共重合ポリイミドの気体透過率が悪化し、成形体の表面に気泡が発生したり、成形体の接着力が低下するので好ましくない。尚3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類はそれぞれ単独で使用してもよいが、混合して使用してもよい。

【0017】次に、本発明の共重合ポリイミドの製造方法について説明する。まずポリイミドのブロック成分を形成させるために重合の第1段階で1種の剛構造の芳香族ジアミン化合物に対して1種の芳香族テトラカルボン酸類が90モル%以上、100モル%未満となる比率で、反応成分に対して非反応性の有機溶媒中で、1時間以上混合する。

【0018】続いて共重合ポリイミドのランダム成分を形成させるため重合の第2段階として柔構造の芳香族ジアミン化合物を添加した後、芳香族テトラカルボン酸類(A)を添加して1時間以上攪拌、さらに芳香族テトラカルボン酸類成分と全芳香族ジアミン成分とがほぼ等モルとなる量添加して、1時間以上攪拌する。一連の重合によりまず前駆体である共重合ポリアミド酸溶液が得られる。この共重合ポリアミド酸溶液を環化脱溶媒することによって共重合ポリイミドが得られる。この重合での第1段階と第2段階はアミン成分過剰下で連続して行われるため、それぞれで形成されるブロック重合ポリアミド酸成分とランダム共重合ポリアミド酸成分とが分子結合してなる共重合ポリアミド酸溶液を得、このポリアミド酸溶液を環化脱溶媒することにより、所望の共重合ポリイミドを得ることができる。

【0019】該製造方法における第1段階の重合では芳香族テトラカルボン酸類としてピロメリット酸類、3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類いずれでも単独で使用してよいが、ピロメリット酸類を使用すると、最終的に得られる共重合ポリイミド成形体の弾性率を高めるので好ましい。また芳香族ジアミン成分としては剛構造の芳香族ジアミン化合物を使用する。

【0020】第2段階の重合では、芳香族テトラカルボン酸類として、ピロメリット酸類、3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類および3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類から選ばれる

1種以上の化合物を使用するのが好ましく、最終的に得られる共重合ポリイミド成形体の弾性率を高めるためにはピロメリット酸類と3, 3'-4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類の組み合わせで使用するのが好ましい。また芳香族ジアミン成分としては柔構造の芳香族ジアミン化合物を使用する。

【0021】該製造方法で使用する溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンおよびジメチルスルホン等が挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用するのが好ましい。該製造方法で得られる共重合ポリアミド酸は前記溶媒中に10~30重量%の割合で調製する。

【0022】該製造方法で得られる共重合ポリアミド酸を環化させて共重合ポリイミドにする際、脱水剤と触媒を用いて脱水する化学閉環法、熱的に脱水する熱閉環法のいずれで行ってもよいが、化学閉環法で行った方が得られる共重合ポリイミド成形体の弾性率が高く、熱膨張係数が低くなり、さらにTAB用途で必要なケミカルエッチング性が付与できるので好ましい。化学閉環法で使用する脱水剤としては、無水酢酸等の脂肪族酸無水物、フタル酸無水物等の芳香族酸無水物等が挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用する。また触媒としては、ビリジン、ピコリン、キノリン等の複素環式第3級アミン類、トリエチルアミン等の脂肪族第3級アミン類、N, N-ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類等が挙げられ、これらを単独あるいは混合して使用する。

#### 【0023】

【実施例】以下実施例により本発明を具体例に説明する。実施例中PPDはパラフェニレンジアミン、ODAは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、PMDAはピロメリット酸二無水物、BPDAは3, 3'-4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、BTDAは3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、DMAcはN, N-ジメチルアセトアミドを表す。

#### 【0024】実施例1

500mlのセパラブルフラスコにDMAc239.1gを入れ、ここにPPD1.870g(0.0173モル)とPMDA3.659g(0.0168モル)を投入し、常温常圧中で1時間反応させた。次にここにODA25.398g(0.1268モル)を投入し均一になるまで攪拌した後、BPDA8.481g(0.0288モル)を添加し、1時間反応させた。続いてここにPMDA21.491g(0.0985モル)を添加してさらに1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。尚この重合で各原料の添加モル比は、表-1に示す割合で行い、固形分合計重量は、60.9gに調製した。このポ

リアミド酸溶液から15gを取り、厚み125 $\mu$ mのポリエステルフィルム上に乗せた後、ミカサ製1H-360Sスピンコーターで2500rpmの回転速度で1分間回転させた。続いてこれを無水酢酸、 $\beta$ -ピコリンの混合溶液に10分間浸してイミド化反応させた後、ポリイミドゲルフィルムをポリエステルフィルムから剥がし、そのゲルフィルムを支持枠に固定した。その後300 $^{\circ}$ Cで20分間、続いて400 $^{\circ}$ Cで5分間加熱乾燥した後、上記支持枠より取り外し、厚さ約25 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。このフィルムの各特性の評価を行い、表-1にその結果を示した。

【0025】尚、各特性は次の方法で評価した。

【0026】(評価方法)

#### ①弾性率

機器：RTM-250

引張速度：100mm/min

荷重：10kg

#### ②熱膨張係数

機器：TMA-50

測定温度範囲：50~200 $^{\circ}$ C

昇温速度：10 $^{\circ}$ C/min

#### ③吸水率

98%RH雰囲気下のデシケーター内に2日間静置し、元の重量に対しての増加重量%で評価した。

【0027】実施例2~10

実施例1と同様の手順で、芳香族ジアミン成分および芳香族テトラカルボン酸成分を表1に示す割合でそれぞれポリアミド酸溶液を得た後、実施例1と同じ操作で得られたポリイミドフィルムの各特性評価を行い、表1にその結果を示した。

【0028】実施例11

BPDAをBTDAに置きかえ、原料の添加量を表1に示す割合で行った他は、実施例1と同様に操作を行いポリアミド酸溶液を得た後、実施例1と同じ操作で得られたポリイミドフィルムの各物性評価を行い、表1にその結果を示した。

【0029】実施例12

500mlのセバラブルフラスコにDMAc239.1gを入れ、ここにPPDとBPDAを投入し、常温常圧中で1時間反応させた。次にここにODAを投入し均一

になるまで攪拌した後、BPDAを添加し、1時間反応させた。続いてここにPMDAを添加してさらに1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。尚この重合で各原料の添加量は、表1に示す割合で行い、固形分合計重量は、60.9gに調製した。この後ポリアミド酸溶液からポリイミドフィルムを得る操作については、実施例1と同様にして行い、ポリイミドフィルムの各物性評価結果を表1に示した。

【0030】比較例1

500mlのセバラブルフラスコにDMAc239.1gを入れ、ここにODAとPMDAを投入し、常温常圧中で1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。尚ODAとPMDAのモル比は、ほぼ1:1とし、固形分合計重量は、60.9gに調製した。この後ポリアミド酸溶液からポリイミドフィルムを得る操作については、実施例1と同様にして行い、それぞれのポリイミドフィルムの各物性評価結果を表2に示した。

【0031】比較例2

500mlのセバラブルフラスコにDMAc239.1gを入れ、ここにPPDとPMDAを投入し、常温常圧中で1時間反応させた。次にここにODAを投入し均一になるまで攪拌した後、PMDAを添加して1時間反応させポリアミド酸溶液を得た。尚この重合で各原料の添加量は、表2に示す割合で行い、固形分合計重量は、60.9gに調製した。この後ポリアミド酸溶液からポリイミドフィルムを得る操作については、実施例1と同様にして行い、それぞれのポリイミドフィルムの各物性評価結果を表2に示した。

【0032】比較例3

500mlのセバラブルフラスコにDMAc239.1gを入れ、ここにPPD、ODA、BPDA、PMDAを順次添加して常温常圧で2時間反応させポリアミド酸溶液を得た。尚この重合で各原料の添加量は、表2に示す割合で行い、固形分合計重量は、60.9gに調製した。この後ポリアミド酸溶液からポリイミドフィルムを得る操作については、実施例1と同様にして行い、それぞれのポリイミドフィルムの各物性評価結果を表2に示した。

【0033】

【表1】